

Ein Beitrag zur photoinduzierten Desaminierung substituierter 1,2,4-Triazinone

A Contribution to the Photoinduced
Desamination of 1,2,4-Triazinones

M. Herrmann, H. Parlar und F. Korte

Institut für Ökologische Chemie
der Gesellschaft für Strahlen- und
Umweltforschung mbH München,
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attached
und

Institut für Chemie
der Technischen Universität München,
D-8050 Freising-Weihenstephan

Z. Naturforsch. 37b, 117-118 (1982);
eingegangen am 6. August 1981

Photochemical Reactivity, Desamination,
1,2,4-Triazin-5(4H)-ones

Solution-phase photoreactions of 4-amino-substituted 1,2,4-triazin-5(4H)-ones (**1a-j**) in different solvents using UV light with wavelengths greater than 290 nm have been investigated. The results show, that the desamination reaction is influenced by both oxygen and water. The photoexperiments showed clearly that OOH-radicals take part in the first step of reaction.

Unterschiedlich substituierte 4-Amino-1,2,4-triazin-5(4H)-one stellen eine Reihe hochwirksamer und selektiver Herbizide dar [1]. Die Strukturaktivitätsbeziehungen dieser Substanzklasse deuten darauf hin, daß die 4-ständige Aminogruppe für die biologische Aktivität von größter Bedeutung ist. Nach der Anwendung werden diese Substanzen durch Einwirkung der UV-Strahlen der Sonne desaminiert [1], was mit einem starken Wirkungsverlust verbunden ist [2]. Es ist bekannt, daß diese Reaktion von den Substituenten in 4-Position des Moleküls kontrolliert wird [3]. Ebenso konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß die Desaminierung nur in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet. Im Prinzip sind grundsätzlich zwei Reaktionsweisen denkbar. Aus dem angeregten Zustand, der unabhängig vom Vorhandensein von Triplet-Sensibilisatoren gebildet wird [4], können diese Verbindungen in einem intramolekularen Prozeß, in dem ein Wasserstoffatom des 4-ständigen Substituenten auf den Carbonylsauerstoff übertragen wird, desaminiert werden (Weg a). Es besteht aber die Möglichkeit, daß im ersten Schritt der Reaktion durch direkte homolytische Spaltung der N-N-Bindung ein Azo-Radikal gebildet wird, das durch spontane Abstraktion eines Protons aus der Umgebung zu

dem Endprodukt reagiert. Beide Vorstellungen können anhand der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse nicht aufrecht erhalten werden. Die erste Möglichkeit kann aufgrund des photochemischen Verhaltens der Verbindung **1j**, die keine Wasserstoffatome in der entsprechenden Position besitzt, aber doch photodesaminiert werden kann, ausgeschlossen werden. Die Bildung des Azo-Radikals würde den intramolekularen Charakter dieser Reaktion bestätigen, erklärt aber nicht den Einfluß des Sauerstoffes bzw. des Wassers auf die Desaminierungsreaktion. Führt man die Reaktion in wasserfreien, nicht protonhaltigen Lösungsmitteln durch (Flutec, Tetrachlorkohlenstoff), so wird keine Umsetzung beobachtet. Außerdem kann die Reaktion auch in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff blockiert werden, wenn Benzochinon als Radikalfänger der Reaktionslösung zugesetzt wird.

Da Ozon oder OH-Radikale als mögliche Sauerstoffspezies ausgeschlossen sind, kommt hauptsächlich die Beteiligung der Peroxy-Radikale an dieser Reaktion in Betracht. Mehrstündiges Erhitzen der Verbindungen **1a-j** mit steigenden Mengen von Benzoylperoxyd unter Lichtausschluß in Tetrachlorkohlenstoff führte aber ebenfalls zur kaum nachweisbaren Bildung des Desaminierungsproduktes (**2**). In Methanol dagegen konnte durchschnittlich ein 5-mal schnellerer Umsatz registriert werden. Ein zusätzlicher Nachweis der Beteiligung von Peroxyd-Radikalen an der Desaminierungsreaktion konnte durch Zugabe von geringen Mengen Cumol erbracht werden. Nach 6-stdg. Bestrahlungsversuch ($\lambda > 290$ nm, in Methanol) konnte in den Reaktionslösungen einwandfrei Phenol nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde wurde in einem weiteren Experiment versucht, die Beziehung zwischen der Photoumwandlungsgeschwindigkeit der substituierten Amino-1,2,4-triazine (**1a-j**) und der quantitativen Bildung von Phenol herzustellen. Die relativen Phenolkonzentrationen einzelner Proben (Bildung des Phenols bei der Photoumsetzung der Verbindung **1a** in Gegenwart von Cumol wurde dabei 100 gesetzt) zeigen deutlich, daß die Konzentration von OOH-Radikalen in der Lösung eindeutig von den

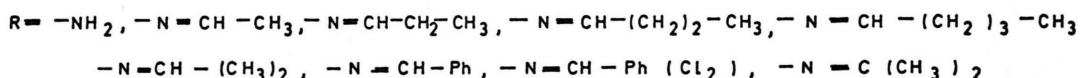
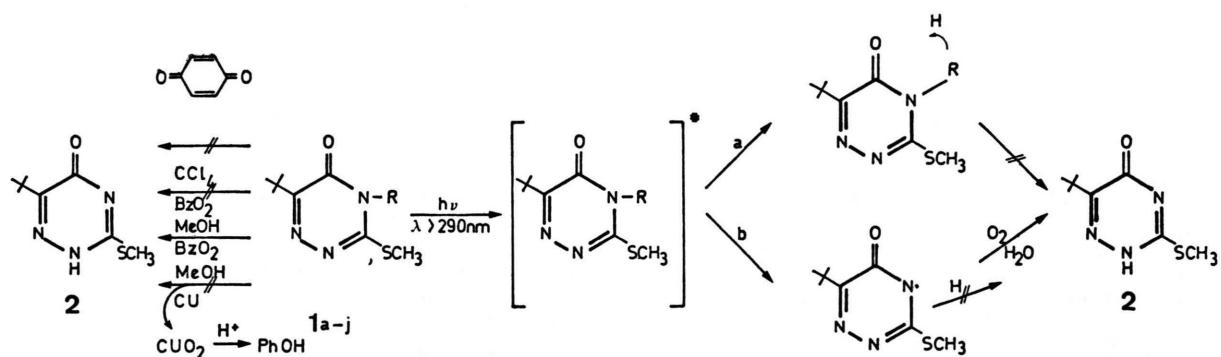
Tab. I. Relative Bildung des Phenols bei der UV-Bestrahlung ($\lambda > 290$ nm) der Verbindungen **1a-j** in Gegenwart von Cumol (Bestrahlungszeit 1 h).

Verbindung	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1j
Relative Bildung des Phenols	100,0	167,6	159,5	2641,0	285,2	274,3	150,0	273,7

jeweiligen Substituenten in 4-Position abhängig ist (Tab. I).

Aus den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß die Photodesaminierungsreaktion der 4-substituierten 1,2,4-Triazin-5(4H)-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Parlar.
0340-5087/82/0100-0117/\$ 0.10/00



one eine radikalinduzierte, intermolekulare Reaktion darstellt, wobei die Bildung des Endproduktes von der Konzentration der Peroxyradikalen kontrolliert wird.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel hatten p. a.-Qualität. Die Verbindungen 1a-j waren gaschromatographisch rein (Glassäule: 2 m; \varnothing : 4 mm; 3% SE-30 Chromosorb W-AW-DMCS; 80–100 mesh; Säulentemperatur: 160–230 °C; temperaturprogrammiert 5 °C/min; Detektortemperatur (FID): 250 °C; Trägergas N_2 (30 ml/min); Dünnschichtplatten 0,25 mm, Kieselgel 60 (Merck); Laufsystem: Benzol/Methanol: 20/1. Massenspektren wurden mit einer GC/MS-Kombination (LKB 9000 S) (70 eV), IR-Spektren (KBr) mit einem Perkin-Elmer-Gerät 577 angefertigt. Die physikalischen Daten der Verbindungen 1a-j sind in der Tab. II zusammengefaßt.

Die Bestrahlungsexperimente (2×10^{-2} M) wurden in einer Pyrex-Apparatur durchgeführt. Als

Tab. II. Physikalische Daten der Verbindungen 1a-j.

Verbindung	Schmp. [°C]	R_f^a	t_R^b (min)
1a	125	0,65	5,8
1b	132	0,76	6,0
1c	110	0,79	6,8
1d	80	0,81	7,6
1e	78	0,84	9,0
1f	156	0,82	6,9
1g	137	0,83	13,0
1h	218	0,87	16,5
1j	126	0,73	6,3

^a Benzol/Methanol: 20/1;

^b 3% SE-30 W-AW-DMCS, Säulentemperatur: 160 bis 230 °C, 5 °C/min.

Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125, Fa. Philips). Die Umsetzungen wurden gaschromatographisch verfolgt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Digital-Integrators.

- [1] P. Bartl, H. Parlar und F. Korte, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1122 (1976).
[2] C. Hausch, *Progress in Photosynthesis Research* H. Metzner 3, 1685 Tübingen 1969.

- [3] M. Herrmann, H. Parlar und F. Korte, *J. Agric. Food Chem.*, im Druck.
[4] P. Bartl, *Dissertation TU-München* 1976.